Das Peroxyd aus Adipinsäure-monoäthylester und der Nachweis seiner Bildung bei der Elektrolyse.

Über die Einwirkung von wasserfreier Salpetersäure auf Di-propionyl-peroxyd und damit zusammenhängende Fragen.

Verkürzte Fassung der

INAUGURAL-DISSERTATION

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde vorgelegt der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der Philosophischen Fakultät der Universität Basel

von

HANS BUESS

aus Basel

BASEL
Buchdruckerei Emil Birkhäuser & Cie.
1935

Das Peroxyd aus Adipinsäure-monoäthylester und der Nachweis seiner Bildung bei der Elektrolyse.

Über die Einwirkung von wasserfreier Salpetersäure auf Di-propionyl-peroxyd und damit zusammenhängende Fragen.

Verkürzte Fassung der

INAUGURAL-DISSERTATION

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde vorgelegt der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der Philosophischen Fakultät der Universität Basel

von

HANS BUESS

aus Basel

BASEL

Buchdruckerei Emil Birkhäuser & Cie.

1935

Genehmigt von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der philosophischen Fakultät auf Antrag der Herren Professoren Dr. *Fr. Fichter* und Dr. *H. Rupe*.

Basel, den 14. Februar 1935.

Prof. Dr. *A. Portmann*

Dekan.

Herrn *Hans Buess* wurde von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der philosophischen Fakultät der Universität Basel am 14. Febr. 1935 erlaubt, diese verkürzte Fassung seiner Inauguraldissertation drucken zu lassen. Die vollinhaltliche Arbeit mit dem Titel:

Das Peroxyd aus Adipinsäure-monoäthylester und der Nachweis seiner Bildung bei der Elektrolyse

Über die Einwirkung von wasserfreier Salpetersäure auf Dipropionyl-peroxyd und damit zusammenhängende Fragen.

kann eingesehen oder entliehen werden:

1. im chemischen Institut (Anorganische Abteilung) der Universität Basel;
2. in der Universitätsbibliothek Basel;
3. in der Schweizerischen Landesbibliothek in Bern.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Sonderabdruck aus Helv. Chimica Acta, Volumen XVIII, 1935
Fasciculus Secundus und Tertius.

MEINEN LIEBEN ELTERN
IN DANKBARKEIT GEWIDMET

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546702_0154

52. Das Peroxyd aus Adipinsäure-monoäthylester und der Nachweis seiner Bildung bei der Elektrolyse.

1. *Einleitung.*

Nachdem seit 1918 an zahlreichen Beispielen[1]) nachgewiesen worden war, dass die *Kolbe*'sche Elektrosynthese am besten verstanden wird durch Annahme des intermediären Auftretens von Diacidyl-peroxyden an der Anode, prüften wir die klassische Elektrolyse der Halbester der zweibasischen Säuren nach *Alexander Crum Brown* und *J. Walker*[2]) unter ähnlichen Gesichtspunkten und wählten als Beispiel den Monoäthylester der Adipinsäure[3]). Mit diesem sauren Ester galt es nun zwei Aufgaben zu lösen: einerseits sollte daraus das Peroxyd dargestellt und seine thermische Zersetzung untersucht werden, und andrerseits war zu prüfen, ob bei der Elektrolyse des sauren Esters sich das Peroxyd als Zwischenprodukt abfangen lasse.

2. *Das Peroxyd aus Adipinsäure-monoäthylester.*

a) Darstellung.

Eine gut gekühlte Lösung von 7,7 g Adipinsäure-monoäthylester-chlorid[4]) (dargestellt aus Adipinsäure-monoäthylester mit Thionylchlorid) in 50 cm³ Äther wurde in kleinen Anteilen zu einer Aufschlämmung von 7 g Bariumperoxyd-oktohydrat in 50 cm³ ebenfalls auf −10° abgekühlten Äthers zugegeben und die Mischung dann auf der Maschine geschüttelt. Nach Ablauf von zwei Stunden ist kein Adipinsäure-monoäthylester-chlorid mehr nachweisbar; man trennt vom Bariumchlorid, das durch das Krystallwasser des Peroxydhydrats feucht geworden ist, trocknet mit entwässertem Magnesiumsulfat und lässt den Äther im Vakuum verdunsten. Das Peroxyd bleibt als farblose und geruchlose Flüssigkeit zurück, mit 73% Ausbeute an reinem Peroxyd. Zur Gehaltsbestimmung wird es in Aceton gelöst, unter Abkühlung allmählich mit einer Mischung von Kaliumjodidlösung und Essigsäure versetzt, und nach 30 Minuten mit Natriumthiosulfat titriert.

0,3783; 0,3537 g Subst. verbrauchten 20,02; 18,67 cm³ 0,1-n. $Na_2S_2O_3$ (Titer 0,9913)

$C_{16}H_{26}O_8$ Ber. O 4,62 Gef. O 4,197; 4,186%

Peroxydgehalt 90,8; 90,6%

Das Adipinsäure-monoäthylester-peroxyd (Adipinperoxydsäurediäthylester), Formel I, s. u. Gleichung (2), erstarrt beim Abkühlen auf −20° krystallinisch und schmilzt unscharf bei +5 bis +13°

[1]) Vgl. die Zusammenstellung J. Soc. chem. Ind. **48**, T 347 (1929).

[2]) A. **261**, 107 (1891); **274**, 41 (1893).

[3]) *Fr. Fichter* und *Simon Lurie*, Helv. **16**, 887 (1933).

[4]) *E. E. Blaise* und *R. Koehler*, Bl. [4] **7**, 215 (1910); *Fr. Fichter* und *Simon Lurie*, Helv. **16**, 887 (1933).

(Peroxydgehalt 90,9%). Beim Erwärmen im Kapillarrohr beginnt eine Gasentwicklung bei 66°, die bei 75° stürmisch wird; bringt man das Röhrchen unmittelbar in die Flamme des Bunsenbrenners, so verpufft die Substanz unter Rauchentwicklung, aber mit nur schwachem Knall. Das Peroxyd ist in den meisten organischen Lösungsmitteln, wie Äther, Alkohol und Aceton leicht löslich, etwas schwerer in Petroläther; 10 cm³ Petroläther (Sdp. 40—45°) lösen bei 20° 0,1575 g Peroxyd. Ätherische Lösungen von Anilin oder p-Toluidin werden rot gefärbt.

b) Explosive Zersetzung des Peroxyds aus Adipinsäure-monoäthylester (Adipinperoxydsäure-diäthylester). Kohlendioxydbestimmungen.

In einer innen verzinnten Bombe aus Phosphorbronze (Fassungsvermögen 32 cm³, ausgerüstet mit einem Präzisionshahn zum Ablassen der Gase und mit einem bis zum Boden führenden, ebenfalls mit Hahn versehenem Bronzerohr zum Auswaschen) wurden Portionen von ungefähr 1 g Peroxyd durch 4 Minuten langes Erhitzen mit dem Bunsenbrenner zur Verpuffung (kaum hörbar) gebracht, hierauf die Bombe in kaltem Wasser abgekühlt und nun der Gasdruck durch das Ventil nach *Le Rossignol* entspannt. Die Gase streichen durch ein Calciumchlorid-U-rohr, dann durch zwei gewogene Kaliapparate und zuletzt wieder durch ein Calciumchloridrohr. Am Schluss des Versuchs wird noch 3 Stunden lang kohlendioxydfreie Luft durch Bombe und Absorptionsapparate durchgesaugt. Nach der Gleichung (1)

$$C_{16}H_{26}O_8 = C_{14}H_{26}O_4 + 2\,CO_2 \quad (1)$$

sollten 25,418% vom Gewicht des Peroxyds als Kohlendioxyd entweichen.

0,9005 g Subst. v. 87,78% (= 0,7905 g $C_{16}H_{26}O_8$) gaben 0,1349 g CO_2
0,8857 g Subst. v. 93,04% (= 0,8240 g $C_{16}H_{26}O_8$) gaben 0,1400 g CO_2
$C_{16}H_{26}O_8$ Ber. CO_2 25,418 Gef. CO_2 17,06; 16,99%
Kohlendioxydausbeute 67,14; 66,84%

Das Zurückbleiben der Kohlendioxydausbeute hinter dem theoretischen Wert lässt erkennen, dass die Zersetzung nicht nur im Sinne obiger Gleichung verläuft.

c) Trennung und Identifizierung der öligen Zerfallsprodukte.

43,77 g Peroxyd von durchschnittlich 82,32% Gehalt, entsprechend 36,05 g reinen Peroxyds, wurden in Portionen zu etwa 3 g explodiert und das Öl in Äther aufgenommen. Nach dem Entsäuern mit Sodalösung und Trocknen wurde der Äther abdestilliert; er hinterliess 23 g neutrales Öl, während aus der Sodalösung etwas Adipinsäure gewonnen wurde.

Das neutrale Öl gab bei der Destillation folgende Fraktionen:

I. Sdp. $_{733,5\ mm}$ 138—143°; 2,5 g; Gemisch von Allylessigsäure-äthyl-ester (Penten-(1)-säure-(5)-ester), Formel III, Sdp. 142—144°, und n-Valeriansäure-äthylester, Formel IV, Sdp. $_{736,5\ mm}$ 144,6°.

5,100; 4,255 mg Subst. gaben 12,146; 10,120 mg CO_2 und 4,810; 3,990 mg H_2O
5,005; 5,210 mg Subst. gaben 11,945; 12,455 mg CO_2 und 4,655; 4,810 mg H_2O
$C_7H_{12}O_2$ Ber. C 65,58 H 9,44%
$C_7H_{14}O_2$ Ber. „ 64,56 „ 10,84%
Gef. „ 64,91; 64,85; 65,08; 65,19 „ 10,55; 10,49; 10,41; 10,33%

Die aus dem Estergemisch durch Verseifung gewonnenen Säuren wurden in Schwefelkohlenstofflösung unter Kühlung durch Eis mit einer Lösung von Brom in Schwefelkohlenstoff bis zur bleibenden Färbung versetzt, und das Gemisch im Vakuumexsikkator über fein gepulvertes Kaliumhydroxyd gestellt. Nach 4 Wochen war der nichtflüchtige Anteil krystallinisch erstarrt und zeigte nach dem Umkrystallisieren den Smp. 53—54°; es handelt sich um noch nicht ganz reine γ,δ-Dibrom-n-valeriansäure,

$$CH_2Br—CHBr—CH_2—CH_2—COOH$$

Smp. 57—58°.

3,265 mg Subst. gaben 4,515 mg AgBr.
$C_5H_8O_2Br_2$ Ber. Br 61,50 Gef. Br 58,85%

Die flüchtige, nicht bromierte, gesättigte n-Valeriansäure steckte im Kaliumhydroxydpulver; sie wurde daraus frei gemacht und durch Erhitzen mit p-Toluidin auf 180° ins p-Toluidid verwandelt. Smp. 69—70° statt 72°.[1])

4,580; 3,985 mg Subst. gaben 0,3068; 0,2676 cm³ N_2 (13°, 715 mm)
$C_{12}H_{17}ON$ Ber. N 7,33 Gef. N 7,52; 7,54%

II. Sdp.$_{3\,mm}$ 98—102°; 3,10 g; Adipinsäure-diäthylester[2]), $C_2H_5 \cdot OOC \cdot (CH_2)_4 \cdot COO \cdot C_2H_5$, gibt beim Verseifen Adipinsäure, Smp. 150—152° (korr.), Misch-Schmelzpunkt mit käufl. Adipinsäure unverändert.

Die Bildung des Adipinsäure-diäthylesters ist eine Nebenreaktion, veranlasst durch eine Umlagerung, die gelegentlich auch von *A. Crum Brown* und *J. Walker* bei der Elektrolyse beobachtet wurde; z. B. gibt das Kaliumsalz des Sebacinsäure-monoäthylesters neben dem synthetischen Hexadekan-dicarbonsäure-diäthylester und dem ungesättigten Nonensäure-ester auch Sebacinsäure-diäthylester[3]).

III. Sdp.$_{3\,mm}$ 142—143°; 8,0 g; Sebacinsäure-diäthylester[4]), Formel V.

4,970; 3,730 mg Subst. gaben 11,815; 8,885 mg CO_2 und 4,460; 3,340 mg H_2O
4,785; 4,180 mg Subst. gaben 11,310; 9,885 mg CO_2 und 4,255; 3,720 mg H_2O
$C_{14}H_{26}O_4$ Ber. C 65,06 H 10,15%
Gef. „ 64,83; 64,96; 64,45; 64,49 „ 10,05 10,02; 9,95; 9,93%

Der Beweis, dass Sebacinsäure-diäthylester vorlag, wurde durch Verseifung mit wässrig-methylalkoholischer Kalilauge erbracht. Die erhaltene Sebacinsäure zeigte nach der Destillation im Vakuum den Smp. 131,5—133,5° (korr.) statt 134,5°[5]) oder 133—133,5°[6])

[1]) *P. W. Robertson*, Soc. **93**, 1037 (1908).
[2]) Sdp.$_{8\,mm}$ 114—115°, *Karvonen*, C. **1919**, III. 811.
[3]) A. **274**, 63 (1893).
[4]) Sdp.$_{7\,mm}$ 172°, *Ad. Grün* und *Th. Wirth*, B. **55**, 2215 (1922); Smp. + 1,25°, *P. Walden, Swinne*, Z. physikal. Ch. **82**, 279 (1913).
[5]) *Voerman*, R. **23**, 272 (1904).
[6]) *F. Krafft, H. Nördlinger*, B. **22**, 818 (1889).

und gab mit Sebacinsäure anderer Herkunft keine Schmelzpunktserniedrigung.

4,180; 3,965 mg Subst. gaben 9,150; 8,670 mg CO_2 und 3,400; 3,260 mg H_2O

$C_{10}H_{18}O_4$ Ber. C 59,37 H 8,97%
Gef. „ 59,69; 59,62 „ 9,10; 9,20%

IV. Sdp.$_{2,5\,mm}$ 150—164°, 1,70 g, und V. Sdp.$_{2,5\,mm}$ 170 bis 199°, 1,15 g, neutrale Öle, im wesentlichen ebenfalls aus Sebacinsäure-diäthylester bestehend; sie geben bei der Verseifung unscharf und etwas zu niedrig schmelzende Präparate von Sebacinsäure.

Die Gesamtausbeute an Sebacinsäure-diäthylester erhöht sich mit den Fraktionen IV und V auf 11 g.

Im Destillierkolben blieb ein brauner, halbfester, sauer reagierender Rückstand.

d) Diskussion der Resultate.

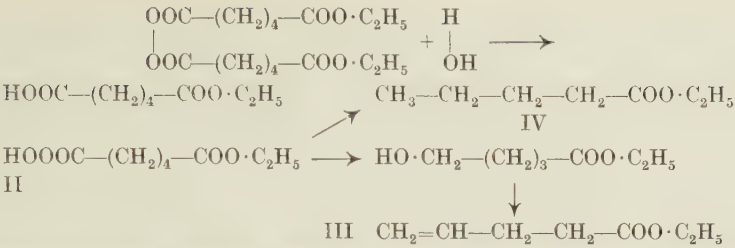
Der thermische Zerfall des Peroxyds aus Adipinsäure-monoäthylester hat somit als Hauptprodukt denselben synthetischen Sebacinsäure-diäthylester ergeben, den *A. Crum Brown* und *J. Walker*[1]) durch Elektrolyse des Kaliumsalzes des Adipinsäure-monoäthylesters erhalten hatten. Der Zerfall unseres Peroxyds lässt sich durch Gleichung (2) wiedergeben.

$$\begin{array}{l} \mathrm{OOC{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}COO{\cdot}C_2H_5} \\ | \\ \mathrm{OOC{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}COO{\cdot}C_2H_5} \\ \text{I} \end{array} = 2\,CO_2 + \begin{array}{l} \mathrm{CH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}COO{\cdot}C_2H_5} \\ | \\ \mathrm{CH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}COO{\cdot}C_2H_5} \\ \text{V} \end{array} \qquad (2)$$

Die Ausbeute betrug im ganzen 11 g aus 36 g Adipinperoxydsäure-diäthylester, während sie nach Gleichung (2) 26,849 g betragen sollte; sie erreicht somit 40,9% der Theorie, wogegen sie bei der Elektrolyse nach *A. Crum Brown* und *J. Walker* nur 20% ausmachte.

Brown und *Walker* haben die niedriger siedenden Nebenprodukte der Elektrosynthese nicht näher untersucht, sondern sie durch Erhitzen des Öls auf 120° verjagt. Neue Elektrolysen des Kaliumsalzes des Adipinsäure-monoäthylesters lieferten uns ohne Schwierigkeit neben dem Sebacinsäure-diäthylester einen bei 144° siedenden, durchdringend riechenden Ester, der bei der Verseifung eine ungesättigte Säure vom Sdp. 185° ergab, woraus krystallisierte γ,δ-Dibrom-n-valeriansäure vom Smp. 53—54° (statt 57—58°, s. o.) entstand. Damit ist der Allylessigsäure-äthylester III als Nebenprodukt auch bei der Elektrolyse nachgewiesen; er entsteht nach der *Hofer* und *Moest*'schen Reaktion auf dem Wege über die Monoäthylester-adipin-persäure II und den δ-Oxy-n-valeriansäure-äthylester nach Schema (3)

[1]) A. **261**, 121 (1891).



Der beim thermischen Zerfall des Peroxyds neben Allylessigsäure-äthylester auftretende n-Valeriansäure-äthylester IV wurde bei der Elektrolyse nicht sicher erfasst[1]). Er entsteht, wie das in analogen Fällen mehrfach auseinandergesetzt worden ist[2]), vermutlich aus der Monoäthylester-adipin-persäure unter gleichzeitiger Bildung der als Destillationsrückstand verbleibenden, nicht näher charakterisierbaren Stoffe.

Mit den oben geschilderten Versuchen ist nun eine wichtige Form der *Kolbe*'schen Elektrosynthese, die Synthese der zweibasischen Säuren nach *Brown* und *Walker*, ebenfalls durch die thermische Zersetzung des entsprechenden Peroxyds parallelisiert worden, wie das für die Synthese der Kohlenwasserstoffe seit der Untersuchung von *Fr. Fichter* und *Eduard Krummenacher*[3]) in zahlreichen Fällen geschehen ist.

3. *Nachweis des Peroxyds aus Adipinsäure-monoäthylester an der Anode.*

a) Vorbemerkung.

Es ist vor sieben Jahren *Fr. Fichter* und *Robert Zumbrunn*[4]) gelungen, bei der Elektrolyse von Kaliumcapronat unter Verwendung einer tiefgekühlten Platin-strich-anode[5]) mit hoher Stromdichte

[1]) In anderen Fällen erhielten aber *Brown* und *Walker* Ester gesättigter einbasischer Fettsäuren, so z. B. aus dem Äthyl-malonsäure-monoäthylester den gesättigten Buttersäure-ester neben Crotonsäure-ester. A. **274**, 64 (1893). *Bouveault*, Bl. [3] **29**, 1043 (1903), erhielt aus dem Natriumsalz des Bernsteinsäure-monoäthylesters neben Adipinsäure-diäthylester β-Oxypropionsäure-ester, Acrylsäure-ester und den gesättigten Propionsäure-ester; *D. G. Crichton*, Soc. **89**, 292 (1906), aus Dipropyl-malonsäure-monoäthylester neben Tetrapropyl-bernsteinsäure-diäthylester Dipropyl-glykolsäure-äthylester, α-Propyl-β-äthyl-acrylsäure-äthylester und den gesättigten Dipropyl-essigsäure-äthylester; *P. Karrer, F. Benz, R. Morf, H. Raudnitz, M. Stoll* und *T. Takahashi*, Helv. **15**, 1416 (1932) erhielten aus 4,8-Dimethyl-undecan-1,11-disäure-monoäthylester neben dem synthetischen Perhydro-norbixin-diäthylester den Dimethyl-decensäure-äthylester und den gesättigten Dimethyl-decansäure-äthylester.

[2]) Helv. **15**, 996, 1187 (1932); **16**, 338 (1933).

[3]) Helv. **1**, 146 (1918). Die Elektrosynthese von *Brown* und *Walker* ist mit den halbseitigen Peroxyden der freien zweibasischen Bernsteinsäure und Glutarsäure schon viel früher, aber anscheinend unbewusst nachgeahmt worden durch *A. M. Clover* und *A. C. Houghton*, Am. **32**, 43 (1904).

[4]) Z. physikal. Ch., *Cohen*-Festband, 49 (1927); Helv. **10**, 869 (1927).

[5]) Vgl. Helv. **10**, 882 ff. (1927).

kleine Mengen der Primärprodukte Di-capronyl-peroxyd und Capronpersäure nachzuweisen, am besten nach Zusatz von reinem Petroläther, der das Peroxyd aufnimmt und vor Zerfall schützt. Angesichts der Tatsache, dass die Elektrosynthesen nach *A. Crum Brown* und *J. Walker* ebenso glatt verlaufen wie die *Kolbe*'sche Kohlenwasserstoffsynthese, wurden nun Versuche in einem ähnlich gebauten Apparat[1]) angestellt mit den sauren Estern der Bernsteinsäure, der Adipinsäure und der Azelainsäure, die unter Verwendung von Methyl-, Äthyl- oder Butyl-alkohol hergestellt waren; sie brachten durchwegs positive Erfolge, indem Peroxyde nachweisbar waren, doch wurden mit Adipinsäure-monoäthylester die höchsten Ausbeuten erzielt[2]). Dieser Umstand bestimmte die Wahl von Adipinsäure-monoäthylester für die im vorhergehenden Abschnitt 2 beschriebenen Versuche über den thermischen Zerfall des Peroxyds.

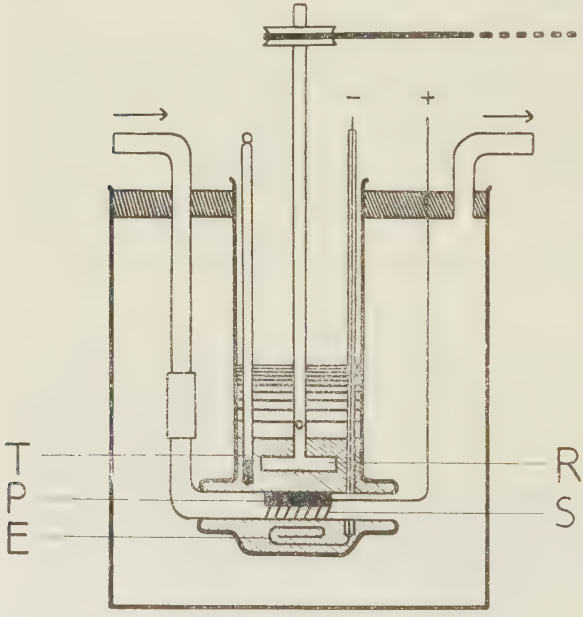


Fig. 1

b) Der Apparat

(Fig. 1) besteht aus einem 35 mm weiten, oben offenen Glasrohr, in welches unten senkrecht zur Hauptachse ein etwa 8 mm weites Glasrohr eingeschmolzen ist, das seinerseits ein dachförmiges Platinblech P enthält. Das Glasrohr ist oben soweit angefeilt, dass ein Platinstreifen von 2 mm² Oberfläche blossliegt. Durch das wagrechte Glasrohr fliesst die von der Eismaschine her kommende Calciumchloridlauge mit einer Temperatur von -12^0 bis -25^0, aus der anderen Mündung des wagrechten Rohres tritt sie in den oben mit Gummiplatte verschlossenen starkwandigen Becher, in welchem das Elektrolysierrohr hängt, und umspült so das Elektrolysiergefäss von aussen, um schliesslich wieder zur Eismaschine zurückgepumpt zu werden. Der Kontakt mit dem Platinblech wird durch eine im wagrechten Glasrohr gut anliegende Kupferdrahtspirale S vermittelt. Im Elektrolysierrohr befindet sich ferner

[1]) Vgl. Helv. **10**, 882 ff. (1927).

[2]) Wie bei den einbasischen Säuren mit der Capronsäure. Ob die Sechszahl der Kohlenstoffatome oder die mittlere Molekulargrösse wichtig ist, lässt sich einstweilen nicht entscheiden. Versuche mit höheren einbasischen Fettsäuren von der Önanthsäure bis zur Myristinsäure waren wenig erfolgreich, indem die Viskosität der Lösungen die Trennung der Schichten nach der Elektrolyse verhindert, oder indem die geringe Löslichkeit der Salze keine geeignete Konzentration erreichen liess.

die Kathode, eine Eisendrahtspirale E, deren senkrechter Zuführungsdraht durch ein Glasrohr isoliert ist; die Kathode kann oberhalb oder unterhalb der Strichanode angeordnet sein. Die senkrechte Achse des Elektrolysierrohres nimmt ein Glasrohrrührer nach *Wilh. Ostwald*[1]) R ein, der die gründliche Durchmischung der wässrigen Elektrolytlösung mit der oben befindlichen Petroläther-schicht (der Petroläther wurde vorher von ungesättigten Kohlenwasserstoffen befreit) bewirkt. Ein Thermometer T erlaubt die Temperatur des Elektrolyten zu kontrollieren. Eine Reihe von Vorversuchen bewies, dass Wasserstoffperoxyd sicher nicht in den Petroläther gelangt, und dass weder bei der Elektrolyse mässig verdünnter Schwefelsäure noch bei der von Kaliumcarbonatlösung die Petroläther-schicht oxydierende Eigenschaften annimmt, trotzdem in der wässrigen Lösung reichliche Bildung von Perschwefelsäure bzw. Kaliumpercarbonat stattfand.

c) Die Ausbeuten.

Wir geben einige gut gelungene Versuche (im ganzen wurden 25 Versuche ausgeführt) in Zahlen wieder.

Versuch Nr. 4: 13,05 g Adipinsäure-monoäthylester, 3,75 g Kaliumbicarbonat, 18 cm³ Wasser[2]), 15 cm³ Petroläther, Kühlflüssigkeit — 20°, Elektrolyt — 10°. Anodische Stromdichte 10 Amp./cm², Strommenge 21 Amp.-Min. Die Petroläther-schicht, mit angesäuerter alkoholhaltiger Kaliumjodidlösung geschüttelt, verbrauchte sofort 0,748 cm³ 0,1-n. $Na_2S_2O_3$ entsprechend 7,22 mg Persäure, und nach dem Stehen 0,806 cm³ 0,1-n. $Na_2S_2O_3$ entsprechend 13,95 mg Peroxyd[3]). Gesamtstromausbeute 1,19%.

Versuch Nr. 5: 14,10 g Estersäure, 7,50 g Kaliumbicarbonat, 18 cm³ Wasser, 30 cm³ Petroläther. Kühlflüssigkeit 20°, Elektrolyt 11°. Stromdichte 25 Amp./cm², Strommenge 30 Amp.-Min. Verbraucht sofort 0,724 cm³ 0,1-n. $Na_2S_2O_3$ entsprechend 6,88 mg Persäure und nachträglich 0,753 cm³ 0,1-n. $Na_2S_2O_3$ entsprechend 13,05 mg Peroxyd. Gesamtstromausbeute 0,79%.

Versuch Nr. 10: 14,60 g Estersäure, 7,50 g Kaliumbicarbonat, 18 cm³ Wasser, 30 cm³ Petroläther. Kühlflüssigkeit — 18°, Elektrolyt — 6°. Stromdichte 25 Amp./cm²; Strommenge 112 Amp.-Min. (die gleiche Lösung war schon zweimal elektrolysiert worden, mit insgesamt 120 Amp.-Min.; nach jeder Elektrolyse wurde der Petroläther erneuert). Verbraucht sofort 2,37 cm³ 0,1-n. $Na_2S_2O_3$ entsprechend 22,50 mg Persäure, und nachträglich 3,438 cm³ 0,1-n. $Na_2S_2O_3$ entsprechend 59,60 mg Peroxyd. Gesamtstromausbeute 0,83%. Die wässrige Schicht zeigt starke Hydroperoxydreaktion. $p_H = 7{,}5$.

Versuch Nr. 16: 16,01 g Adipinsäure-monomethylester, 7,5 g Kaliumbicarbonat, 18 cm³ Wasser, 30 cm³ Petroläther, Kühlflüssigkeit — 18°, Elektrolyt — 7°. Stromdichte 25 Amp./cm², Strommenge 58,3 Amp.-Min. Verbraucht sofort 1,176 cm³ 0,1-n. $Na_2S_2O_3$ entsprechend 10,36 mg Persäure, und nachträglich 1,326 cm³ 0,1-n. $Na_2S_2O_3$ entsprechend 21,09 mg Peroxyd. Gesamtstromausbeute 0,69%. Der Elektrolyt war vor der Elektrolyse gegen Phenolphtalein sauer, nach der Elektrolyse alkalisch. Starke Gelbfärbung mit schwefelsaurer Titanisulfatlösung.

Es lassen sich also regelmässig sowohl die Persäure als das Peroxyd in Mengen bis zu 0,06 g nachweisen. Doch ist die Verdünnung des Peroxyds durch Sebacinsäure-diäthylester[4]) so gross,

[1]) *Ostwald-Luther*, Physikochem. Messungen, 2. Aufl., S. 99, Fig. 2 (1902).

[2]) War schon zweimal elektrolysiert worden; bei jeder neuen Elektrolyse wurde der Petroläther erneuert.

[3]) Diese Titrationsmethode gibt wohl vergleichbare Werte für den relativen Gehalt an Peroxyd und Persäure, doch sind sie kaum genau richtig, denn Peroxydpräparate scheiden mit angesäuerter Kaliumjodidlösung stets einen Teil des Jods sofort aus.

[4]) Nach dem Verdunsten des Petroläthers.

dass es ausgeschlossen erscheint, das Peroxyd z. B. durch Ausfrieren abzutrennen, umsomehr als der Sebacinsäure-diäthylester bei niederer Temperatur ebenfalls erstarrt, Smp. $+1{,}25^0$. Auch die Behandlung des peroxydhaltigen Esters mit Ammoniak blieb ohne Erfolg, das erwartete Adipinsäure-monoäthylester-monoamid liess sich nicht nachweisen[1]).

4. *Zusammenfassung.*

a) Das auf üblichem Wege dargestellte Peroxyd aus Adipinsäure-monoäthylester zerfällt beim Erhitzen und bildet dabei Sebacinsäure-diäthylester, Allylessigsäure-äthylester und n-Valeriansäure-äthylester, d. h. genau dieselben Produkte, die auch bei der Elektrolyse des Kaliumsalzes des Adipinsäure-monoäthylesters entstehen. Der synthetische Ester bildet sich beim Peroxydzerfall in besserer Ausbeute als bei der Elektrolyse.

b) Das Peroxyd aus Adipinsäure-monoäthylester lässt sich bei der Elektrolyse des Kaliumsalzes des Adipinsäure-monoäthylesters nachweisen, wenn man durch hohe anodische Stromdichte und durch gleichzeitige Tiefkühlung der Anode und des Elektrolyten sowie durch Zusatz von Petroläther für günstige Bedingungen sorgt. Neben dem Peroxyd bildet sich dabei auch die Persäure.

c) Die intermediäre Bildung der Persäure muss auch beim thermischen Zerfall des Peroxyds angenommen werden, denn nur so lässt sich die Bildung des Allylessigsäure-esters verstehen.

d) Durch die vorstehenden Versuche ist die Brauchbarkeit der Theorie der Peroxyde und Persäuren als Zwischenprodukte auf die Elektrosynthese der Ester zweibasischer Säuren nach *A. Crum Brown* und *J. Walker* ausgedehnt worden, wonach auch diese Abart der *Kolbe*'schen Elektrosynthese unter intermediärer Bildung von Peroxyden und Persäuren an der Anode verläuft; der Entstehung der sauerstoffreichen Zwischenprodukte folgt ihr Zerfall unmittelbar nach.

[1]) Vgl. dazu *Fr. Fichter* und *A. Schnider*, Helv. **14**, 857 (1931), Darstellung des β-Isoamyl-oxy-propionamids aus Di-(β-isoamyl-oxy-propionyl)-peroxyd.

67. Über die Einwirkung von Salpetersäure auf Di-propionyl-peroxyd.

1. Einleitung.

Vor kurzem wurde mitgeteilt[1]), dass die Elektrolyse einer Mischung von Natriumpropionat und Natriumnitrat Äthyl-propionat und vier organische Nitrate liefert, nämlich Äthyl-nitrat, Äthylenglykol-dinitrat, n-Butyl-nitrat und Tetramethylenglykol-dinitrat. Am Schluss jener Abhandlung wurde kurz auseinandergesetzt, wie etwa die Entstehung von Äthyl-nitrat und Äthylenglykol-dinitrat gedeutet werden könnte.

Um der Lösung der Frage auf experimentellem Weg näher zu kommen, gingen wir von der Annahme aus, das erste Produkt der Elektrolyse des Propionats sei Di-propionyl-peroxyd[2]), und dieses komme an der Anode mit Salpetersäure zur Reaktion. Wir stellten darum Versuche an über das Verhalten von Di-propionyl-peroxyd gegen konz. Salpetersäure und gewannen dabei in der Tat zwei von den fünf Produkten der Propionat-Nitrat-Elektrolyse, nämlich Äthyl-nitrat und Äthyl-propionat; ausserdem fanden wir einen bei der Elektrolyse nicht sicher nachgewiesenen Nitrokörper, Nitroäthan. Das Problem ist damit also erst zum Teil gelöst; weitere Versuche in verschiedenen Richtungen sind im Gang.

2. Qualitative Prüfung der aus der Propionat-Nitrat-Elektrolyse gewonnenen Ester auf Nitrite.

Infolge der Schwierigkeit einer reinlichen Scheidung der fünf Ester durch fraktionierte Destillation ergaben die Elementaranalysen und die nitrometrischen Stickstoffbestimmungen keine eindeutigen Werte. Allerdings haben wir überall die zugrunde liegenden Alkohole und Glykole durch Reduktion und Verseifung in reinem Zustand isoliert, so dass keine Zweifel über die Natur der Alkoholkomponenten mehr bestehen; aber die mangelhaften Analysen liessen unter anderem die Möglichkeit offen, dass nicht nur Nitrate, sondern auch Nitrite oder Nitrit-nitrate im Gemisch stecken.

Behandelt man derartige Ester mit warmer verdünnter Salzsäure, wobei Nitrite augenblicklich verseift werden, während Nitrate nur sehr langsam reagieren, so müsste man das Vorliegen von Nitriten oder Nitrit-nitraten durch das sofortige Freiwerden von Jod bei Zugabe von Kaliumjodid erkennen. Es trat aber bei keinem der vier stickstoffhaltigen Ester eine positive Reaktion ein; es handelt sich somit ausschliesslich um Nitrate und nicht um Nitrite oder Nitrit-nitrate. Damit ist unsere frühere Auffassung bestätigt und die Anwendung von Salpetersäure für die folgenden Versuche gerechtfertigt.

[1]) Helv. **18**, 18 (1935).
[2]) Vgl. dazu *Fr. Fichter* und *E. Krummenacher*, Helv. **1**, 146 (1918).

3. Einwirkung von Salpetersäure auf Di-propionyl-peroxyd.

Das erforderliche Di-propionyl-peroxyd wurde nach *Clover* und *Richmond*[1]) aus Propionsäure-anhydrid und Bariumperoxyd-oktohydrat (das sich nach unseren Erfahrungen besser dazu eignet als das von den amerikanischen Autoren verwandte wasserfreie Bariumperoxyd) dargestellt.

0,2026 g Subst. verbrauchten 28,18 cm³ 0,1-n. $Na_2S_2O_3$ (Titer 0,9829)
$C_6H_{10}O_4$ Ber. O 10,97 Gef. O 10,94 Peroxydgehalt 99,72%

Nachdem die ersten Versuche gezeigt hatten, dass rote rauchende Salpetersäure[2]) ein Reaktionsprodukt von höherem spezifischem Gewicht liefert als farblose, wurde eine möglichst wasserfreie, Stickstoffdioxyd-haltige Salpetersäure hergestellt, indem Salpetersäure vom Sdp. 81—83° mit ⅓ ihres Gewichts an Arsentrioxyd versetzt und zur Hälfte abdestilliert wurde.

0,3563 g Subst. verbrauchten (nach *Lunge*) 30,38 cm³ 0,1-n. $KMnO_4$
1,1061 g Subst. verbrauchten 20,05 cm³ n. NaOH
Gehalt an NO_2 39,23%, an HNO_3 60,50%, an H_2O 0,27%

Versuche mit Di-propionyl-peroxyd und roter rauchender Salpetersäure im geschlossenen Gefäss führten regelmässig zu Verpuffung und völliger Verkohlung.

Dagegen vollzog sich die Umsetzung ohne Explosion und ohne Verfärbung, wenn 1,46 g (0,01 Mol) abgekühltes Di-propionyl-peroxyd tropfenweise mit 1,26 g (0,02 Mol) ebenfalls abgekühlter Salpetersäure in einem weiten, dickwandigen Reagenzglas (aus Jenenserglas) gemischt und dann unter Aufsetzen eines weiten Rückflusskühlers mit Glasschliff in ein auf 95° erwärmtes Wasserbad getaucht wurde. Sofort beginnt eine lebhafte Reaktion, die Mischung siedet stürmisch auf und entwickelt reichlich Gase, worunter viel Stickoxyde. Die Gasentwicklung bleibt auch nach Entfernung des Heizbades etwa 5 Minuten lang im Gang. Um sicher die letzten Reste von Di-propionyl-peroxyd zur Reaktion zu zwingen, wurde schliesslich noch 10 Minuten lang im siedenden Wasserbad erwärmt. Hierauf wurde abgekühlt und mit 10 cm³ Wasser vermischt, worauf sich unter einer wässrig salpetersauren Schicht 0,4 cm³ Öl abschieden.

Um der Gefahr von Explosionen infolge der von selbst eintretenden Temperatursteigerung bei grösseren Ansätzen zu entgehen, wurden 147 Portionen zu je 3,46 g Di-propionyl-peroxyd (0,0237 Mol) und 2,98 g Salpetersäure (0,0474 Mol) verarbeitet, wodurch nach dem Aufnehmen des Öles in Äther und Entsäuern mit Natriumcarbonatlösung 128 g Rohprodukt gewonnen wurden.

[1]) Am. **29**, 191 (1903).

[2]) Die Stickoxyde der roten Säure wirken oxydierend; sie könnten den nötigen Sauerstoff liefern, um nach den Bruttogleichungen $C_6H_{10}O_4 + HNO_3 + O = C_4H_9NO_3 + 2\,CO_2 + H_2O$ und $C_6H_{10}O_4 + 2\,HNO_3 + 2\,O = C_4H_8(NO_3)_2 + 2\,CO_2 + 2\,H_2O$ Butylnitrat und Tetramethylenglykol-dinitrat zu ergeben.

Durch Destillation, zuletzt im Vakuum, wurde das Öl in 6 Fraktionen geteilt:

A.	Sdp.$_{740\ mm}$	86—87,5°	ca. 52	g[1])
B.	Sdp.$_{740\ mm}$	97,5—99°	ca. 40	g[1])
C.	Sdp.$_{735\ mm}$	111—112°	ca. 18	g[1])
D.	Sdp.$_{5\ mm}$	50 - 69° . . .	0,5	g
E.	Sdp.$_{5\ mm}$	69— 97° . . .	2,6	g
F.	Sdp.$_{4\ mm}$	98—111° . . .	4,3	g

zusammen 117,4 g

Rückstand im Destillierkolben braun, sauer reagierend.

Fraktion A. Farblose Flüssigkeit von süsslichem Geruch, schwerer als Wasser: färbt Diphenylamin in konz. Schwefelsäure blau, gibt dagegen keine Jodabscheidung beim Behandeln mit Salzsäure und Kaliumjodid, und keine Nitrolsäure-reaktion, ist also kein Nitrit und kein Nitrokörper, sondern ein Nitrat.

0,1349 g Subst. gaben im Nitrometer 29,88 cm³ NO (20°, 740 mm)

$C_2H_5O_3N$ Ber. N 15,39 Gef. N 12,57%

Es liegt demnach Äthyl-nitrat vor, das aber, ganz genau wie beim elektrochemischen Versuch, von der nächst höheren Fraktion, Äthyl-propionat, Sdp. 99°, nicht völlig zu befreien war.

Der endgültige Nachweis von Äthyl-nitrat wurde durch Reduktion erbracht.

2 cm³ der Fraktion A wurden mit 10 cm³ Wasser, 2,7 cm³ Eisessig und 6 g Eisenfeilspänen 4 Stunden lang auf dem Wasserbad erwärmt und dann mit Wasserdampf destilliert; die niedrigst siedenden Anteile des Destillats enthielten den entstandenen Äthylalkohol und gaben mit p-Nitrobenzoylchlorid nach *Schotten-Baumann* 0,4 g Äthyl-p-nitrobenzoat, Smp. und Misch-Smp. 57°.

4,785; 4,395 mg Subst. gaben 0,3092; 0,2895 cm³ N_2 (14°, 703 mm; 14°, 702 mm)

$C_9H_9O_4N$ Ber. N 7,18 Gef. N 7,11; 7,24%

Nach dem Vertreiben des Äthylalkohols wurde die zurückbleibende Mischung alkalisch gemacht und von neuem destilliert, unter Vorlage von 15 cm³ 2-n. Salzsäure. Diese hinterliess nach dem Abdampfen zur Trockne 0,27 g in Alkohol unlösliches Ammoniumchlorid; in Alkohol lösliche Salze organischer Basen fehlten.

0,1461 g Subst. gaben 0,3827 g AgCl

NH_4Cl Ber. Cl 66,28 Gef. Cl 64,80%

Zur weiteren Charakterisierung des Äthyl-nitrats wurde es endlich nach *W. Wislicenus* und *A. Endres*[2]) durch Kondensation mit Benzylcyanid und Natriumäthylat und darauffolgende Verseifung und Abspaltung von Kohlendioxyd in Phenyl-nitro-methan vom Sdp.$_{15\ mm}$ = 114—116° übergeführt, das mit Benzaldehyd nach *E. Knoevenagel* und *L. Walter*[3]) und nach *F. Heim*[4]) das niedrigschmelzende 7-Nitro-stilben (Smp. und Misch-Smp. 72,5°) ergab.

[1]) In diesen Gewichtsangaben sind auch die bei der weiteren Verarbeitung nicht berücksichtigten Zwischenfraktionen inbegriffen.

[2]) B. **35**, 1757 (1902). [3]) B. **37**, 4508 (1904). [4]) B. **44**, 2016 (1911).

Fraktion B. Farblose Flüssigkeit, Geruch ähnlich wie Essigsäure-äthylester; $d_{16.5°}^{16.5°}$ 0,9557; besteht aus Äthyl-propionat, das noch etwas Äthyl-nitrat enthält.

Zum Nachweis der Propionsäure wurden 3,2 g des Esters mit 1,76 g Kaliumhydroxyd in methylalkoholischer Lösung verseift und aus dem Eindampfrückstand mit Hilfe von Thionylchlorid und dann von p-Toluidin das p-Toluidid der Propionsäure[1]) hergestellt; Smp. und Misch-Smp. 124,5°.

4,455; 3,735 mg Subst. gaben 0,3508; 0,2920 cm³ N_2 (18°, 715 mm; 17°, 715 mm)
$C_{10}H_{13}ON$ Ber. N 8,59 Gef. N 8,69; 8,66%

Fraktion C. Farblose Flüssigkeit von eigenartigem süsslichem Geruch; $d_{20°}^{20°}$ 1,0447; löslich in Natronlauge; gibt die Nitrolsäurereaktion mit salpetriger Säure; das Natriumsalz gibt mit Eisen(III)-chlorid eine tiefrote, mit Kupfersulfat eine grüne Färbung. Fraktion C ist demgemäss Nitro-äthan[2]).

Zur Entfernung noch vorhandener Reste anderer Fraktionen wurde das Öl in der berechneten Menge 50-proz. Kalilauge gelöst, ein kleiner unlöslicher Ölrückstand mit Äther entfernt und die alkalische Lösung unter Eiskühlung vorsichtig mit der berechneten Menge konz. Salzsäure neutralisiert (Methylorange). Das so erhaltene Produkt siedete nach dem Trocknen mit Calciumchlorid bei 111,5—112° (147 mm).

5,255; 3,650 mg Subst. gaben 0,8722; 0,6003 cm³ N_2 (16°, 712 mm; 15°, 714 mm)
$C_2H_5O_2N$ Ber. N 18,67 Gef. N 18,37; 18,31%

Die Reduktion von 3 g der Fraktion C mit 3 g Eisessig, 15 cm³ Wasser und 8 g Eisenfeilspänen ergab nach dem Abdestillieren der Base und Auffangen in Salzsäure 2,9 g hygroskopisches, in Alkohol lösliches Äthylamin-hydrochlorid.

0,2894 g Subst. gaben 0,5229 g AgCl
C_2H_8NCl Ber. Cl 43,39 Gef. Cl 44,69%

Zur näheren Kennzeichnung wurde aus dem Äthylamin-hydrochlorid mit Hilfe von m-Nitrobenzoylchlorid das m-Nitrobenzoesäure-monoäthylamid[3]) dargestellt; Smp. und Misch-Smp. 120°.

4,665; 4,105 mg Subst. gaben 0,6003; 0,5327 cm³ N_2 (16°, 714 mm)
$C_9H_{10}O_3N_2$ Ber. N 14,43 Gef. N 14,28; 14,40%

Nach allen diesen Bestätigungen besteht wohl kein Zweifel mehr darüber, dass Fraktion C Nitro-äthan ist. Über seine Entstehung bei der vorliegenden Reaktion siehe unten.

Fraktion D und Fraktion E sind Gemische von Propionsäureanhydrid, unzersetztem Di-propionyl-peroxyd und Fraktion F.

[1]) *C. A. Bischoff*, A. **279**, 172 (1894); *L. M. Norton* und *W. D. Livermore*, B. **20**, 2270 (1887), Fussnote.

[2]) *Victor Meyer*, A. **171**, 28 (1874); B. **28**, 203 (1895); *A. Hantzsch, A. Veit*, B. **32**, 617 (1899).

[3]) *E. E. Slosson*, Am. **29**, 309 (1903).

Fraktion F, Hauptmenge Sdp. $_{4\ mm}$ 99—102°, ist ein gelbes Öl von schwachem stechendem Geruch, $d_{20°}^{20°}$ 1,3146, gibt im Nitrometer kein Stickoxyd, veranlasst auf der Haut Jucken und Anschwellung und enthält somit vielleicht unter anderm β,β-Dinitro-äthylalkohol[1]) $(O_2N)_2CH—CH_2OH$.

Die Elementaranalysen (Ber. 17.64 C, 2.96 H, 20,59% N; Gef. 35,81 C, 4,44 H, 19,01% N) beweisen, dass ausserdem kohlenstoffreichere Substanzen zugegen sind, deren Natur wir aber nicht entwirren konnten. Das erhoffte Äthylenglykol-dinitrat war nicht zu finden, vermutlich weil beim stürmischen Ablauf der Reaktion Äthylen und Salpetersäure nicht genügend lange miteinander in Berührung bleiben.

4. Vergleich der Ergebnisse der obigen Versuche mit denen der Elektrolyse von Propionat-Nitrat-Gemischen.

Als Produkte der Einwirkung roter rauchender Salpetersäure auf Di-propionyl-peroxyd sind somit sicher nachgewiesen Äthyl-nitrat, Äthyl-propionat und Nitro-äthan.

Wenn man annimmt, dass das Di-propionyl-peroxyd zunächst durch die Salpetersäure hydrolysiert wird zu Propion-persäure und Propionsäure, worauf die erste in Kohlendioxyd und Äthylalkohol oder in Kohlendioxyd, Äthylen und Wasser zerfällt, so sind damit die Vorbedingungen zur Bildung von Äthyl-nitrat und Äthyl-propionat geschaffen, indem entweder der Äthylalkohol mit Salpetersäure oder Propionsäure verestert wird, oder indem sich Äthylen an Salpetersäure oder Propionsäure anlagert.

Für die Bildung von Nitro-äthan kommt vielleicht auch das Äthylen als Zwischenglied in Betracht, insofern es durch Addition der in roter Salpetersäure vorhandenen Stickoxyde Äthyl-nitrit bilden kann, das sich in Nitro-äthan umlagert.

Der Ausgangspunkt unserer Versuche über die Elektrolyse von Propionat-Nitrat-Gemischen[2]) war eine ältere Arbeit von *W. v. Miller* und *Hans Hofer*[3]), die glaubten, durch Elektrolyse von Propionat und Nitrit Nitro-äthan gewinnen zu können. Vermutlich entstehen auch bei der Elektrolyse von Propionat-Nitrat-Gemischen unter anderem kleine Mengen von Nitro-äthan oder ähnlichen Nitro-Körpern, worauf die stets zu beobachtende Gelbfärbung mit Alkali deutet. Doch ist es uns bei jenen Versuchen bis jetzt nicht gelungen, Nitro-äthan als solches zu fassen. Bei der Reaktion zwischen Di-propionyl-peroxyd und Salpetersäure haben wir es nun erhalten, doch bildet sich nur etwa ein Drittel soviel davon als von Äthyl-nitrat.

Bei der Elektrolyse von Acetat-Nitrat-Gemischen entsteht das entsprechende Nitromethan in gut nachweisbarer Menge[4]) (vgl. eine spätere Abhandlung).

[1]) *P. Duden, G. Ponndorf*, B. **38**, 2031 (1905).

[2]) loc. cit.

[3]) B. **28**, 2430 (1895).

[4]) Man könnte dabei auch an eine unter dem Einfluss der Anode ermöglichte direkte Nitrierung der Essigsäure oder Propionsäure denken, mit darauffolgender Spaltung in Nitro-alkyl und Kohlendioxyd.

Unsere Hypothesen zur Erklärung der Produkte der Elektrolyse von Propionat-Nitrat-Gemischen erfordern, wie früher erörtert, für die Bildung von Äthylenglykol-dinitrat die Annahme von Äthylen als Zwischenprodukt. Es ist längst bekannt, dass bei der Elektrolyse von Alkalipropionaten reichlich Äthylen entsteht[1]). Damit ist indes noch nichts ausgesagt über den Verlauf einer Elektrolyse von Propionat-Nitrat-Mischungen.

Wir haben darum im *Wehrlin*'schen Elektrolysator[2]) eine Mischung von 4-n. Natriumpropionat und 2-n. Natriumnitrat (wie sie zur Synthese von Alkyl-nitraten und Alkylendinitraten gedient hat) elektrolysiert und das Anodengas in eine wässrige Lösung von Brom in Kaliumbromid geleitet; nach 9,6 Amp.-Stunden waren 3,0 g Brom verbraucht, was einer Stromausbeute von 10,5% für Äthylenbildung entspricht. Unter der Brom-Kaliumbromidlösung hatte sich ein Gemisch von Äthylen-dibromid und Äthyl-nitrat (dessen Bildung ebenfalls Äthylen beansprucht) angesammelt, aus dem durch Kochen mit Kaliumcyanid in wässrigem Alkohol Äthylen-dicyanid und weiterhin durch Verseifung Bernsteinsäure gewonnen wurde; sie schmolz nach dem Umkrystallisieren aus Wasser und dann aus Essigester bei 182,5°.

Der Nachweis von Äthylen in den Produkten der Elektrolyse beweist die Zulässigkeit unserer Annahmen über die Bildung von Äthyl-nitrat und Äthylenglykol-dinitrat[3]). Damit ist aber der Weg noch nicht gewiesen, der zur Entstehung von Butyl-nitrat und Tetramethylenglykol-dinitrat führt.

Nun lässt sich Butylalkohol katalytisch aus Äthylalkohol und Äthylen aufbauen[4]). Es war darum zu prüfen, ob bei der Elektrolyse von Kaliumpropionat nach *J. Hofer* und *M. Moest*[5]) an der Anode unter anderm Butylalkohol entsteht, ähnlich wie in andern Fällen bei der Elektrolyse Stoffe erhalten werden, die rein chemisch nur unter Ausschluss von Wasser und bei höherer Temperatur darstellbar sind[6]).

Im Produkt zweier Versuche mit 1609 und 3218 Amp.-Min. konnten wir aber nur Äthylalkohol und Acetaldehyd auffinden; weder Butylalkohol noch Butyraldehyd noch Buttersäure waren nachweisbar. Wir möchten freilich damit die Akten über diese Frage noch nicht schliessen, denn der Nachweis untergeordneter Mengen von Butylalkohol neben viel Äthylalkohol ist schwer, und es wäre ja denkbar, dass das Wegfangen des Butylalkohols als Nitrat einen günstigen Einfluss ausübt.

Eine weitere Möglichkeit wurde noch geprüft, nämlich die Addition von Äthylen an Äthyl-nitrat, die rein formelmässig Butyl-nitrat ergeben würde[7]).

$$C_2H_5 \cdot ONO_2 + C_2H_4 = C_4H_9 \cdot ONO_2$$

[1]) Nach *J. Petersen*, Z. physikal. Ch. **33**, 99 (1900), beansprucht die Äthylenbildung 66% der Stromarbeit gegen nur 8% für die Butansynthese.

[2]) Z. El. Ch. **3**, 450 (1897).

[3]) Vgl. Helv. **18**, 24 (1935).

[4]) Vgl. z. B. *N. V. de Bataafsche Petroleum Maatschappij*, E.P. 336 811; C. **1931**, I, 1168; F. P. 695 765; C. **1931**, I, 1514-15; *E. I. du Pont de Nemours & Co.*, D.R.P. 515 678; C. **1931**, I, 1824.

[5]) A. **323**, 288 (1902).

[6]) *Fr. Fichter*, Helv. **13**, 89 (1930).

[7]) Auch könnte Glykol-dinitrat Äthylen zu Tetramethylenglykol-dinitrat addieren.

Äthylen ist in Äthyl-nitrat nur wenig löslich, nach unseren Bestimmungen nur 1,56 cm³ (0,00195 g) Äthylen in 1 cm³ (1,12 g) Äthyl-nitrat, bei 0°, oder dem Gewicht nach 1 : 574. Eine Reaktion zwischen den beiden Körpern fand selbst bei der Siedetemperatur des Äthylnitrats (87°) nicht statt; höher zu erhitzen verbietet sich wegen der Gefahr der Explosion.

5. Zusammenfassung.

a) Es wird nachgewiesen, dass die stickstoffhaltigen, bei der Elektrolyse von Propionat-Nitrat-Gemischen erhaltenen Ester sicher keine Nitrite oder Nitrit-nitrate, sondern ausschliesslich Nitrate sind.

b) Die stürmisch verlaufende Reaktion zwischen Di-propionyl-peroxyd und wasserfreier roter rauchender Salpetersäure ergibt, wie die Elektrolyse von Propionat-Nitrat-Gemischen, Äthyl-nitrat und Äthyl-propionat, und ausserdem Nitro-äthan.

c) Es wird nachgewiesen, dass auch aus Nitrat-Propionat-Gemischen wie aus reinen Propionatlösungen bei der Elektrolyse Äthylen entweicht.

d) Verschiedene Versuche zur Erklärung der Bildung von Butanderivaten bei der Elektrolyse von Propionat-Nitrat-Gemischen haben einstweilen für keine der aufgestellten Hypothesen experimentelle Stützen gebracht.

Zusammenfassung der Resultate.

In drei verschiedenartig konstruierten Apparaten wurden Salze höherer, einbasischer Fettsäuren (Myristinsäure, Nonylsäure, Caprylsäure, Oenanthsäure) unter Tiefkühlung elektrolysiert. Ziel dieser Versuche war der Nachweis oder die Isolierung von Di-acidylperoxyden an der Anode. Es zeigte sich, dass diese höhern Fettsäuren für derartige Experimente aus verschiedenen Gründen ungeeignet sind.

In den sauren Estern der zweibasischen Säuren der Bernsteinsäurereihe wurde ein geeigneteres Material für solche Versuche gefunden. Es wurden geprüft: Bernsteinsäure-monomethylester, Adipinsäure-monomethylester, -monoäthylester, -monobutylester und Azelainsäure-monoäthylester. Alle diese Körper gaben positive Resultate. Das beste Ergebnis wurde mit dem Adipinsäure-monoäthylester erzielt. Hier konnte die Stromausbeute an anodisch gebildeten Peroxyden, die auf jodometrischem Wege nachgewiesen wurden, bis auf 1,19% gesteigert werden. Dagegen gelang eine Isolierung des Adipinsäure-monoäthylester-peroxyds aus den Elektrolysenprodukten nicht, weil der Körper sehr ähnliche Eigenschaften aufweist wie das Endprodukt der Elektrolyse, der Sebacinsäurediäthylester.

Unabhängig von diesen elektrolytischen Versuchen wurde das bisher nicht bekannte Peroxyd des Adipinsäure-mono-äthylesters auf rein chemischem Wege dargestellt durch Einwirkung von Adipinsäure-mono-äthylester-chlorid auf Bariumperoxyd-oktohydrat. Die explosive Zersetzung dieses Peroxyds wird eingehend studiert. Als Hauptprodukt der Explosion wird Sebacinsäure-diäthylester nachgewiesen. Als Nebenprodukte entstehen Allylessigsäure-äthylester, n. Valeriansäure-äthylester und Adipinsäure-diäthylester.

Brown und *Walker* hatten bei der Elektrolyse von Adipinsäuremonoäthylester nur das Hauptprodukt, Sebacinsäure-diäthylester, untersucht. Ich ergänzte ihre Experimente durch eine Untersuchung der Nebenprodukte. Ich konnte Allylessigsäure-äthylester nachweisen; n. Valeriansäure-äthylester konnte hier nicht gefunden werden.

Beim Vergleich der Produkte des Peroxydzerfalls mit denen der Elektrolyse erkennt man sofort den völlig parallelen Verlauf beider Reaktionen.

Durch diese Untersuchungen über den direkten Nachweis von Adipinsäure-monoäthylester-peroxyd an der Anode und über den

thermischen Zerfall dieses Peroxyds wird der Peroxydtheorie der *Kolbe*'schen Synthese auf dem wichtigen Spezialgebiete der Dicarbonsäure-ester-synthesen eine neue Stütze geliefert.

Auf dem Gebiete der Elektrolyse von Propionat-Nitrat-gemischen werden neue Versuche ausgeführt. Die Ergebnisse früherer Forscher waren noch mit Unsicherheiten behaftet gewesen; als Resultat meiner Versuche kann heute mit Sicherheit festgestellt werden, dass als Produkte der Elektrolyse von Propionat-Nitrat-gemischen folgende fünf Ester entstehen: Äthylnitrat, Äthylpropionat, n. Butylnitrat, Äthylenglykol-dinitrat, Tetramethylenglykol-dinitrat.

Um über die Bildungsweise dieser fünf Körper bei der Elektrolyse Aufklärung zu erhalten, werden eine Reihe von verschiedenartigen Experimenten angestellt. Zunächst wird die Einwirkung von roter, rauchender Salpetersäure auf Di-propionyl-peroxyd studiert. Es werden als Hauptprodukte der Reaktion gefunden: Äthylnitrat, Äthylpropionat und Nitroäthan. Die ersten zwei sind identisch mit zwei Hauptprodukten der Elektrolyse. Für das Äthylenglykol-dinitrat haben schon *Wieland* und *Sakellarios* nachgewiesen, dass es aus Äthylen und Salpetersäure entsteht. Bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Di-propionyl-peroxyd wurde es nicht gefunden; offenbar ist die Reaktionszeit bei diesen Versuchen zu kurz, so dass es sich aus diesem Grunde nicht bilden kann. Auch die beiden Butanabkömmlinge, n. Butylnitrat und Tetramethylenglykol-dinitrat, werden aus Di-propionyl-peroxyd und Salpetersäure nicht erhalten. Wir mussten darum nach einer andern Erklärung für ihre Bildung suchen.

Es wird zunächst gezeigt, dass bei der Elektrolyse von Kaliumpropionat in alkalischer Lösung keine Butanderivate (n. Butylalkohol) entstehen. Die Bildung von n. Butylnitrat und Tetramethylen-glykol-dinitrat kann also nicht auf einer blossen Veresterung von Alkoholen, die auch in Abwesenheit von Salpetersäure sich bilden, beruhen. Sie muss vielmehr als eine Reaktion der Nitrate mit zwei Kohlenstoffatomen (Äthylnitrat und Äthylenglykol-dinitrat) mit Äthylen aufgefasst werden. Ich habe Versuche unternommen, um Äthylnitrat auf rein chemischem Wege mit Äthylen zu kondensieren. Sie waren erfolglos, weil die experimentellen Möglichkeiten wegen der Explosionsgefährlichkeit des Äthylnitrats zu beschränkt sind. Man weiss aber von zahlreichen andern Beispielen her, dass an der Anode sich Reaktionen abspielen, die auf rein chemischem Wege nur bei viel höheren Temperaturen realisierbar sind. Wir müssen darum die Bildung von n. Butylnitrat und Tetramethylenglykol-dinitrat als eine Kondensation von Äthylen mit Äthylnitrat bzw. Äthylenglykol-dinitrat unter dem aktivierenden Einfluss der Elektrode betrachten.

Curriculum vitae.

Ich, *Hans Franz Buess*, wurde am 16. Mai 1909 in Kleinlaufenburg (Baden) geboren als Sohn des Karl Buess, Kalkulator, von Basel, und seiner Gattin Emma geb. Spinnler. Im Jahre 1913 kehrten meine Eltern in ihren Heimatort Basel zurück. Ich durchlief hier die Primarschule, die Untere und Obere Realschule und erwarb im April 1928 das Maturitätszeugnis. Darauf immatrikulierte ich mich an der Universität Basel und begann das Studium der Chemie an der Anstalt für anorganische Chemie. Während drei Semestern war ich Vorlesungsassistent für anorganische Chemie und Elektrochemie bei Herrn Prof. *Fichter*. Im Sommer 1931 bestand ich das Vorexamen in anorganischer und analytischer Chemie. Darauf arbeitete ich in der Anstalt für organische Chemie. Während des Sommersemesters 1932 war ich als Vorlesungsassistent für organische Synthese bei Herrn Prof. *Rupe* tätig. Im Februar 1933 bestand ich das Vorexamen in organischer Chemie. Alsdann begann ich unter Leitung von Herrn Prof. *Fichter* die vorliegende Arbeit, die im Dezember 1934 ihren Abschluss fand. Einen grossen Teil dieser Arbeit konnte ich im Privatlaboratorium des Herrn Prof. *Fichter* ausführen. Seit dem 16. Mai 1933 bin ich an der Anstalt für anorganische Chemie als Unterrichtsassistent angestellt, nachdem ich schon in den vorhergehenden zwei Semestern aushilfsweise assistiert hatte.

Meine Teilexamina in Nationalökonomie (Juni 1931), Experimentalphysik (Februar 1932) und Physikalischer Chemie (Oktober 1932) bestand ich bei den Herren Professoren *E. Salin*, *A. Hagenbach* und *A. L. Bernoulli*.

Während meiner Studienzeit besuchte ich Vorlesungen, Seminare und Praktika folgender Herren Professoren und Dozenten: *St. Bauer†*, *A. L. Bernoulli*, *P. Buchner*, *F. Bürki*, *H. Erlenmeyer*, *Fr. Fichter*, *H. O. L. Fischer*, *A. Hagenbach*, *H. Ritschl*, *P. Ruggli*, *H. Rupe*, *E. Salin*, *Alfred Schmid*, *G. Senn*, *H. Veillon†*, *J. A. West*, *L. Zehnder*, *H. Zickendraht*.

Allen diesen Herren danke ich bestens für ihre Bemühungen.

Ganz besonderen Dank schulde ich aber meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. *Fr. Fichter*, für die ausserordentlich wohlwollende Förderung meines Studiums und der vorliegenden Arbeit.